

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008441300 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1990-328300/199044

Hardenable dental paste compsn. polishable to high gloss - contains filler based on special organo-polysiloxane cpds.

Patent Assignee: DEGUSSA AG (DEGS ); PANSTER P (PANS-I)

Inventor: JANDA R; KLEINSCHMI P; PANSTER P; KLEINSCHMIT P; KLEINSCHMIDT P

Number of Countries: 015 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3913252	A	19901025	DE 3913252	A	19890422	199044 B
EP 394798	A	19901031	EP 90107182	A	19900414	199044
CA 2015081	A	19901022				199103
JP 2295910	A	19901206	JP 90105503	A	19900423	199104
DE 3913252	C2	19930304	DE 3913252	A	19890422	199309
US 5219899	A	19930615	US 90512250	A	19900420	199325
			US 92963045	A	19921019	
EP 394798	B1	19931103	EP 90107182	A	19900414	199344
DE 59003284	G	19931209	DE 503284	A	19900414	199350
			EP 90107182	A	19900414	

Priority Applications (No Type Date): DE 3913252 A 19890422

Cited Patents: A3...9129; DE 2403211; DE 4002726; EP 381961; GB 2051842;  
NoSR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 394798	A			

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

DE 3913252 C2 15 A61K-006/093

US 5219899 A 10 C08F-283/12 Cont of application US 90512250

EP 394798 B1 G 24 A61K-006/093

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL

DE 59003284 G A61K-006/093 Based on patent EP 394798

Abstract (Basic): DE 3913252 A

Compsns. (I) comprise (A) polymerisable organic binder (B) as filler, finely divided organopolysiloxane formed of units of formula (1) and units of formula (2) and/or units of formula (3) free valencies of O atoms bound to Si atoms in units of formula (1), (2) and (3) as in silica backbone being satd. by Si atoms of same or different unit and ratio of Si atoms in units of formula (1) to sum of Si atoms in units of formula (2) and (3) being 3-100:1 where R1 = opt. branched 1-6C alkyl linked to acrylate or methacrylate gp. mono-olefinically partic. terminally, unsatd. 5-8C hydrocarbon gp. opt. branched 1-8C alkyl, 5-8C cycloalkylene (sic) Ph, or alkylaryl, and R = Me, Et, or Ph.

USE/ADVANTAGE - Tooth fillings, inlays, facings, tooth seals coatings for protecting tooth surfaces, crowns, bridges, tooth prostheses, artificial teeth, adhesives for securing inlays, crowns and bridges, and for building up tooth stumps (Claimed). (I) can be light-, heat-, or self-hardenable, meet aesthetic requirements, and have improved physical properties. (16pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 394798 B

Paste-like dental material which in the presence of an initiator, may be cured into a compsn. polishable to a high gloss, and which is prep'd. from a polymerisable organic binder contg. at least one polymerisable methacrylate and 20-90 wt.%, related to the total wt., of a finely divided filler prep'd. from an organosiloxane copolycondensate which is present as a random copolycondensate, block copolycondensate

or as a mixt. of these forms and has a specific surface area of up to 200 m<sup>2</sup>/g. and a particle size from 0.01 microns to 100 microns and is composed of units of the formulae (I) and (II), where R<sub>1</sub> stands for a linear or branched alkyl gp. bonded to an acrylate or methacrylate radical and having 1-6C atoms, or for a singly olefinically unsatd. pref. terminally unsatd., linear, opt. branched hydrocarbon radical with 2-8C atoms or for a cyclic, singly olefinically unsatd. hydrocarbon radical with 5-8C atoms or for a linear, opt. branched, alkyl gp. with 1-8C atoms, a cycloalkene gp. with 5-8C atoms, a phenyl gp. or an alkylaryl gp. and/or units of the formula (III) in which R<sub>2</sub> represents a methyl, ethyl or phenyl gp. and the free valencies of the oxygen atoms bonded to the silicon atoms in units (I), (II) and (III) are satd., as in silica skeletons, by a silicon atom of an identical or different unit, the ratio of the silicon atoms from the units of formula (I) to the sum of the silicon atoms from units (II) and (III) being 3:1-100:1 and is obtainable (A) in the form of a random copolycondensate by (a) dissolving an alkoxy silane of the general formula Si(OR<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (IV) where R<sub>3</sub> stands for a linear or branched alkyl gp. with 1-5C atoms and an alkoxy silane of the general formula R<sub>1</sub>-Si(OR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (V) in which R<sub>1</sub> is defined as under formula (II) and R<sub>3</sub> as under formula (IV) and/or an alkoxy silane of the general formula R<sub>2</sub>(2)Si(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VI) on which R<sub>2</sub> is defined as under formula (III) and R<sub>3</sub> as under formula (IV) in a largely water-miscible solvent, which does however dissolve the silanes according to formulae (IV) to (VI) and adding to the soln. while stirring a quantity of water at least sufficient for complete hydrolysis and condensation, and precondensing the reaction mixt. with continued stirring at a specific temp. in the range from room temp. to 200 deg.C, (b) stirring the solid which is forming, opt. after the addn. of further solvent or water for a further 1-6 hrs. at 60-200 deg.C at standard pressure or a pressure corresp. to the sum of partial pressures at the temp. concerned, (c) sepg. the organopolysiloxane formed as a solid from the liq. phase using conventional techniques, opt. washing, (d) then post-condensing in water, a water/alcohol mixt. or in pure alcohol in the presence of an acid or basic catalyst, and (e) opt. drying at room temp. to 200 deg.C, opt. under a protective gas atmos. or a vacuum, opt. conditioning for 1-100 hrs. at temps. of 150-250 deg.C under a protective gas atmos. or a vacuum and opt. grinding and/or classifying, (B) in the form of a block copolycondensate by (a) precondensing the monomeric components according to formulae (IV), (V) and/or (VI) each mutually independently with or without the use of a solvent dissolving the starting materials in the presence of an amt. of water insufficient for complete hydrolysis, over a period from 5 mins. to 5 days at room temp. to 200 deg.C, combining the precondensates obtd. and then opt. after the addn. of further water and/or further solvent, performing stages (b) to (e) stated under (A) or (C) in the form of a mixed copolycondensate by (a) precondensing at least one monomer, but at most two monomers from the monomeric components according to formulae (IV), (V) and/or (VI) mutually independently as in (B), combining the precondensate(s) obtd. with at least one non-precondensed component and then performing stages (b) to (e) stated under (A), characterised in that during prodn. of the fillers, post-condensation is performed in an autoclave over a period from 1 hr. to 5 days at temps. from 60-250 deg.C at a pressure corresp. to the sum of partial pressures at the temp. concerned.

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5219899 A

Pasty dental material which can harden to a high-glass polishable mass in the presence of an initiator comprises: (a) a polymerisable bonding agent which is a mono- and/or multifunctional ester of methacrylic acid and (b) a fine particle filler which is an

organopolysiloxane made up of units (I)-(III). The ratio of Si atoms in units (I) to Si atoms in units (II) and (III) is 3:1 to 100:1.

The organopolysiloxane has been heated in H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O/alcohol mixt. or pure alcohol in the presence of an acidic or basic catalyst at 60-250 deg.C for 1 hr. - 5 days at a pressure corresp. to the sum of partial pressures at the respective temp.. In the formulae, R<sub>1</sub> = 1-6C alkyl, bonded with a (meth)acrylate residue; or a single olefinically unsatd. 2-8C hydrocarbon residue; a 5-8C cyclic, single olefinically unsatd. hydrocarbon residue; 1-8C alkyl; 5-8C cycloalkene; phenyl or alkaryl. R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or phenyl.

USE - As a dental filling in inlays, crowns, bridges, veneers, sealing and protective coatings, adhesives to fix inlays etc., stump build-up materials and in denture prodn..

Dwg.0/0

Derwent Class: A26; A96; D21; P32

International Patent Class (Main): A61K-006/093; C08F-283/12

International Patent Class (Additional): A61C-005/00; A61C-013/00;

A61K-006/08; A61K-006/083; C08F-002/44; C08G-077/20; C08L-083/07



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 394 798**  
**A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90107182.9

⑯ Int. Cl. 5: **A61K 6/093, A61K 6/083**

⑭ Anmeldetag: 14.04.90

⑮ Priorität: 22.04.89 DE 3913252

⑰ Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.90 Patentblatt 90/44

⑰ Erfinder: Panster, Peter, Dr.  
Im Lochself 8  
D-6458 Rodenbach(DE)  
Erfinder: Janda, Ralf, Dr.  
Seulberger Strasse 19  
D-6380 Bad Homburg v.d.H.(DE)  
Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr.  
Wildaustrasse 19  
D-6450 Hanau 9(DE)

⑭ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL

⑮ Dentalmaterial (I).

⑯ Die Erfindung bezieht sich auf ein pastöses, in Gegenwart eines Initiators zu einer hochglanzpolierbaren Masse aushärtbares Dentalmaterial aus einem polymerisierbaren Bindemittel und einem feinteiligen Füllstoff auf Basis von speziellen Organopolysiloxanverbindungen, die aus den Ansprüchen hervorgehen sowie auf verschiedene Anwendungen des Materials auf dem Dentalgebiet.

EP 0 394 798 A2

## Dentalmaterial (I)

Die Erfindung bezieht sich auf ein pastöses, in Gegenwart eines Initiators zu einer auf Hochglanz polierbaren Masse aushärtbares Dentalmaterial aus einem polymerisierbaren organischen Bindemittel und einem feinteiligen Füllstoff. Das Material enthält als Bindemittel mindestens ein polymerisierbares Methacrylat und einen gegebenenfalls silanisierbaren neuartigen Füllstoff auf Basis funktioneller Polysiloxane.

5 Daneben können Initiatoren zur Polymerisationsauslösung, weitere Füllstoffe wie fein gemahlene Gläser, hochdisperse Kieselsäure oder vorgebildete Polymerisate, Pigmente und Stabilisatoren enthalten sein. Auch andere Additive wie Weichmacher oder Schlagzähigkeitsverbesserer kommen in Frage.

Der Begriff "Dentalmaterial" umfaßt beispielsweise Füllungsmaterialien, um kariöse Defekte oder andere Zahndefekte im Mundraum zu versorgen, Inlays, Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendungen,

10 Versiegelungs- und Schutzüberzugsmassen, Kunststoffbefestigungsmaterialien zum Festsetzen von Inlays oder Kronen und Brücken, Stumpfaufbaumaterialien, Prothesenmaterialien sowie Massen zur Herstellung von künstlichen Zähnen.

Übliche Dentalmassen der obengenannten Art enthalten mindestens einen monomeren Ester der Methacrylsäure, meist aber ein Gemisch aus mehreren solcher Ester. Geeignete monofunktionelle Ester der

15 Methacrylsäure sind beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Neuerdings werden häufig auch mehrfunktionelle Ester der Methacrylsäure mit höherem Molekulargewicht eingesetzt, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dodecandiol-1,12-dimethacrylat, Decandiol-1,10-dimethacrylat, 2,2-Bis-[p(γ-methacryloxy-β-hydroxypro-

20 poxy)-phenyl]-propan das Diadukt aus Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylhexanethylendiisocyanat, das Diadukt aus Hydroxyethylmethacrylat und Isophorondiisocyanat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat und 2,2-Bis[p(β-hydroxy-ethoxy)-phenyl]-propandimethacrylat (Bis-GMA).

Die Materialien für die dentale Anwendung können, je nach Anwendungszeck, auf unterschiedliche Weise ausgehärtet werden. Zahnfüllungsmaterialien gibt es sowohl als lichthärtende als auch als selbsthärtende (autopolymerisierende) Massen. Die lichthärtenden Massen enthalten Photoinitiatoren wie Benzoinalkylether, Benzilmonoketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketo-Verbindungen wie beispielsweise Campherchinon sowie Polymerisationsbeschleuniger wie aliphatische oder aromatische tertiäre Amine (z.B. N,N-Dimethyl-p-toluidin Triethanolamin) oder organische Phosphite und erhärten bei Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht.

Die selbhärtenden Materialien bestehen in der Regel aus einer Katalysator- und einer Basispaste, von denen jede den Bestandteil eines Redoxsystems enthält und die beim Vermischen beider Komponenten polymerisieren. Der eine Bestandteil des Redoxsystems ist meistens ein Peroxid, wie beispielsweise Dibenzoylperoxid, der andere meistens ein tertiäres aromatisches Amin, wie beispielsweise N,N'-Dimethyl-p-toluidin.

Andere Dentalmaterialien wie Prothesenkunststoffe oder Kunststoffmassen zur Herstellung künstlicher Zähne können unter Wärmeeinwirkung polymerisiert werden. Als Initiatoren dienen hier in der Regel Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid oder Bis(2,4-dichlor-benzoylperoxid).

Dentalmaterialien enthalten weiterhin in der Regel Pigmente, die - in geringer Menge zugesetzt - dazu dienen, die Farbe der Dentalmassen mit den verschiedenen Schattierungen natürlicher Zähne in Übereinstimmung zu bringen. Geeignete Pigmente sind beispielsweise Eisenoxidschwarz, Eisenoxidrot, Eisenoxid-gelb, Eisenoxidbraun, Cadmiumgelb und -orange, Zinkoxid und Titandioxid.

Dentalmaterialien enthalten ferner meist organische oder anorganische Füllstoffe. Dies geschieht, um die Volumenschrumpfung der Kunststoffmasse bei der Polymerisation zu vermindern.

45 Reines monomeres Methylmethacrylat schrumpft beispielsweise bei der Polymerisation um ca. 20 Vol.%. Durch Zusatz von etwa 60 Gewichtsteilen festem Methylmethacrylat-Perlpolymerisat kann die Schrumpfung auf ca. 5 - 7 Vol.% reduziert werden (DE-PS 24 03 211).

Andere organische Füllstoffe werden erhalten, indem man ein Polymerisat herstellt, das im wesentlichen aus Estern der Methacrylsäure besteht und unvernetzt oder vernetzt ist. Gegebenenfalls enthält dieses 50 Polymerisat oberflächenbehandelte Füllstoffe. Ist es als Polymerisat hergestellt, kann es dem Dentalmaterial in dieser Form zugesetzt werden; ist es dagegen durch Substanzpolymerisation in kompakter Form hergestellt, so muß es vor der Einbringung in das Dentalmaterial erst zu einem sog. Splitterpolymerisat vermahlen werden.

Häufig verwendete vorgebildete Polymerisate sind neben den bereits erwähnten füllstoffhaltigen Perl- und Splitterpolymerisaten Homopolymerisate des Methacrylsäuremethylesters oder, vorzugsweise unver-

netzte, Copolymerisate des Methacrylsäuremethylesters mit einem geringen Anteil an Ester der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit 2 bis 12 C-Atomen in der Alkoholkomponente, zweckmäßigerweise in der Form eines Peropolymerisates. Andere geeignete Polymerisate sind unvernetzte Produkte auf der Basis von Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyester und Polyethern.

5 Anorganische Füllstoffe sind beispielsweise gemahlene Gläser oder Quarz mit mittleren Teilchengrößen zwischen etwa 1 und 10 µm sowie hochdisperses SiO<sub>2</sub> mit mittleren Teilchengrößen zwischen etwa 10 - 400 nm.

Bei den Gläsern handelt es sich vorzugsweise um Aluminiumsilikatgläser, die mit Barium, Strontium oder seltenen Erden dotiert sein können (DE-PS 24 58 380).

10 Hinsichtlich des feingemahlenen Quarzes bzw. der feingemahlenen Gläser sowie des hochdispersen SiO<sub>2</sub> bleibt anzumerken, daß der anorganische Füllstoff in der Regel vor dem Vermischen mit den Monomeren zwecks besserer Bindung an die organische Matrix silanisiert wird. Hierfür werden die anorganischen Füllstoffe mit Silankupplungsmitteln überzogen, die meistens eine polymerisierbare Doppelbindung zur Reaktion mit den monomeren Estern der Methacrylsäure aufweisen.

15 Geeignete Silankupplungsmittel sind beispielsweise Vinyltrichlorsilan, Tris-(2-methoxyethoxy)-vinylsilan, Tris-(acetoxyl)-vinylsilan und 3-Methacryloyloxy-propyltrimethoxysilan.

Auch die eingangs erwähnten, neuerdings verwendeten Monomere mit höherem Molekulargewicht bewirken ebenfalls eine Verringerung der Polymerisationsschrumpfung. Diesen Monomeren werden nun bis zu etwa 85 Gew.% die beschriebenen inerten anorganischen feingemahlenen Gläser oder organischen

20 Füllstoffe oder Gemische aus diesen zugesetzt, wodurch eine weitere Reduzierung der Schrumpfung auf ca. 1 Vol.% erreicht werden kann.

Die anorganischen Füllstoffe bewirken nicht nur eine Verminderung der Polymerisationsschrumpfung, sondern darüber hinaus auch eine erhebliche Verstärkung des organischen Polymergefüges.

25 Diese Verstärkung macht sich in einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowie in einer Erhöhung der Abriebsfestigkeit deutlich bemerkbar (R. Janda, Quintessenz 39, 1067, 1243. 1393 (1988). Gute mechanische Eigenschaften und hohe Abriebsfestigkeit sind wichtige Forderungen, denen eine Dentalmasse, die verlorene Zahnhartsubstanz dauerhaft ersetzen soll, gerecht werden muß.

30 Neben den verstärkenden Eigenschaften müssen die Füllstoffe aber ebenfalls auch anderen Materialparametern gerecht werden. Ein wesentlicher Parameter in diesem Zusammenhang ist die Polierbarkeit.

Hochglanzpolierbarkeit ist für Füllungsmaterialien und Kronen- und Brückenmaterialien aus mindestens zwei

Gründen von erheblicher Bedeutung:

- Aus ästhetischen Gründen ist vom Füllungsmaterial eine hochglänzende und völlig homogene Oberfläche zu fordern, damit die Füllung vom umgebenden, absolut glatten, natürlichen Zahnschmelz nicht mehr zu unterscheiden ist. Weiterhin muß diese hochglänzende Füllungsoberfläche ihren Charakter auch langfristig beibehalten.

- Eine hochglatte Füllungsoberfläche ist auch deshalb wichtig, damit Plaque oder verfärbende Medien keine mechanischen Verankerungsstellen vorfinden.

35 Nun hat es sich aber gezeigt, daß die vorstehend beschriebenen feingemahlenen Quarz- oder Glasfüllstoffe zwar gute verstärkende Eigenschaften besitzen, jedoch hinsichtlich ihrer Polierbarkeit nicht den Anforderungen entsprechen. Daher hat man versucht, diese anorganischen Füllstoffe noch feiner zu mahlen, um homogeneren Oberflächen zu erhalten. Den physikalischen Mahlmethoden sind allerdings Grenzen gesetzt, so daß mittlere Korngrößen unter 1 µm nur noch sehr schwer zu erzeugen sind.

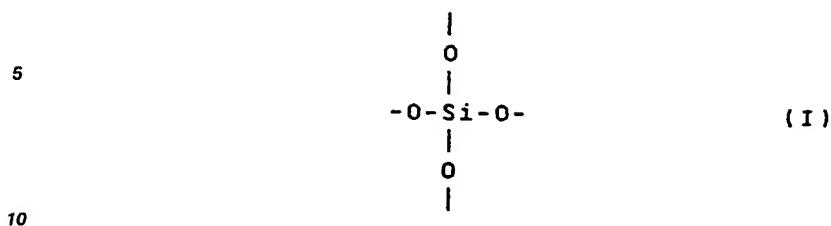
40 Als man hochdisperse Kieselsäure (mittlere Teilchengröße 10 - 400 nm) als Füllstoff in Dentalmassen verwendete (DE-PS 24 03 211), zeigte sich überraschenderweise, daß mit diesen Füllstoffen eine erhebliche Verbesserung der Polierbarkeit erreicht werden konnte. Nachteile der hochdispersen Kieselsäure bestehen aufgrund ihrer starken verdickenden Wirkung, so daß heute in der Regel Füllgrade über 52 Gew.% nicht erreicht werden können, es sei denn, man begnügt sich mit unzureichenden verarbeitungstechnischen Eigenschaften.

45 Darüber hinaus zeigen die mit hochdispenser Kieselsäure gefüllten Materialien deutlich geringere Festigkeiten und Härten als die mit Quarz oder feingemahlenen Gläsern gefüllten.

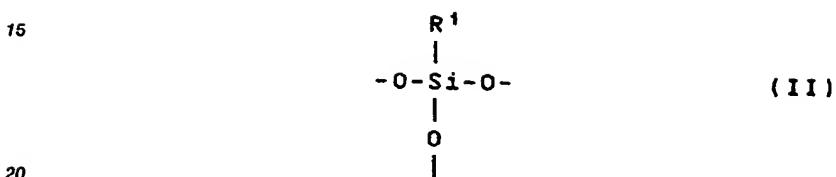
50 Aufgabe der Erfindung ist, neue licht-, heiß- oder selbsthärtende Dentalmaterialien aus einem polymerisierbaren organischen Bindemittel und einem feinteiligen Füllstoff bereitzustellen, die einerseits auf Hochglanz polierbar sind und damit den ästhetischen Anforderungen eines Dentalwerkstoffes genügen, andererseits aber bessere physikalische Eigenschaften besitzen als die den momentanen Stand der Technik repräsentierenden polierbaren Dentalmaterialien.

55 Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß ein neues pastöses, in Gegenwart eines Initiators zu einer auf Hochglanz polierbaren Masse aushärtbares Dentalmaterial aus einem polymerisierbaren organischen Bindemittel und einem feinteiligen Füllstoff entwickelt wurde, das als Füllstoff ein Organopolysiloxan enthält,

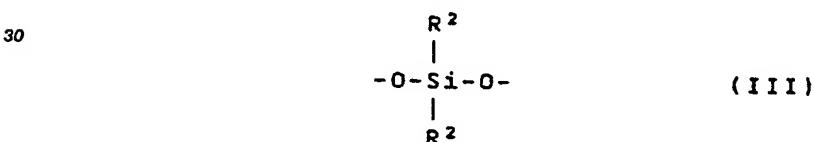
das aus Einheiten der Formel



und Einheiten der Formel



wobei  $R^1$  für eine mit einem Acrylat- oder Methacrylatrest verbundene lineare, gegebenenfalls verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder für einen einfach olefinisch ungesättigten, vorzugsweise endständig ungesättigten linearen, gegebenenfalls verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 C-Atomen oder für einen zyklischen, einfach olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 - 8 C-Atomen oder für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Phenylgruppe, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Alkylarylgruppe steht und/oder Einheiten der Formel



in denen  $R^2$  eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe repräsentiert, aufgebaut ist und die freien Valenzen der an die Siliciumatome gebundenen Sauerstoffatome bei den Einheiten (I), (II) und (III) wie bei den Kieselsäuregerüsten durch ein Siliciumatom einer gleichen oder einer unterschiedlichen Einheit abgesättigt werden, wobei das Verhältnis der Siliciumatome aus den Einheiten der Formel (I) zu der Summe der Siliciumatome der Einheiten (II) und (III) 3 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

Die Einheiten nach Formeln (I) bis (III) können natürlich in unterschiedlicher Form zueinander vorliegen, d. h. sie können in Form eines statistischen Copolykondensates oder in Form eines Block-Copolykondensates oder in Form eines sog. gemischten Copolykondensates vorliegen. Erfindungsgemäß können die Füllstoffe der neuen Dentalmaterialien in bezug auf die Einheiten nach Formel (I) bis (III) in jeder der genannten Formen und ihrer Gemische vorliegen.

Dies bedeutet, daß im Fall eines reinen statistischen Copolykondensates, das Einheiten der Formel (I), (II), und/oder (III) enthält, eine rein statistische Verteilung der Komponenten entsprechend der molaren Verhältnisse der Ausgangsprodukte gegeben ist.

Im Fall eines sog. Block-Copolykondensates liegt eine Bildung von Blöcken gleicher Einheiten nach Formel (I) und (II) und/oder (III) vor. Schließlich weist ein sog. gemischtes Copolykondensat sowohl Strukturen eines statistischen Copolykondensates als auch eines Block-Copolykondensates auf.

Die erfindungsgemäßen Füllstoffe werden in den Dentalmassen in einer Menge von 20 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.%, eingesetzt. Der an den Einheiten nach Formel (II) gegebenenfalls vorhandene ungesättigte organische Rest  $R^1$  kann vor allem dazu dienen, eine festere Anbindung des Polysiloxan-Füllstoffs an die später aus dem polymerisierbaren organischen Bindemittel erzeugte Polymermatrix zu erreichen.

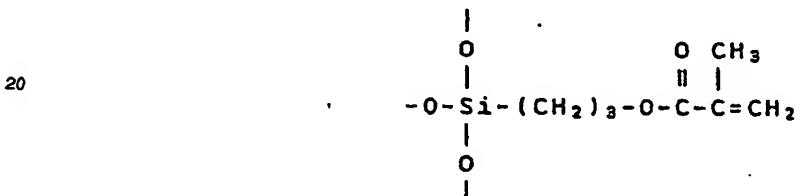
Besonders geeignet sind deshalb organische Reste  $R^1$ , bei denen eine Doppelbindung sterisch leicht zugänglich und vor allem auch relativ leicht zu polymerisieren ist. Dies trifft insbesondere zu für die Gruppe



5

weil deren besonders leichte Polymerisierbarkeit bekannt ist und es sich daneben bei der Polymermatrix, in die der Füllstoff einzubringen ist, in der Regel um ein Methacrylatesystem handelt sowie für lineare Kohlenwasserstoffreste mit endständiger Doppelbindung, wie z. B. dem Vinyl-Butenyl- oder Octenylrest. Aber auch zyklische Kohlenwasserstoffreste mit polymerisierbaren Doppelbindungen sind geeignet. In vielen Fällen kann R<sup>1</sup> aber eine der ebenfalls unter Formel (II) in Anspruch 1 genannten doppelbindungsfreien organischen Reste sein.

10 Eine besonders vorteilhafte Füllstoff-Zusammensetzung, die sich durch einfache Realisierbarkeit und vor allem durch die technische Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien auszeichnet, sieht vor, daß ein Organopolysiloxan als Füllstoff verwendet wird, das nur aus den Einheiten der Formel (I) und den speziellen 15 Einheiten der Formel (II)



25

besteht, wobei das molare Verhältnis der Einheiten der Formel (I) zu den Einheiten der Formel (II) 3 : 1 bis 100 : 1 beträgt. Ein derartiger Füllstoff zeichnet sich dadurch aus, daß er zur Einbringung in die Methacrylatmatrix prinzipiell nicht mehr silanisiert, d.h. mit einem Methacrylsilan behandelt werden muß, nachdem diese Methacrylgruppen bereits in dem Füllstoff homogen verteilt vorhanden sind.

30 Dies schließt jedoch nicht aus, daß im Einzelfall, im Hinblick auf eine weitere Hydrophobierung mit weiterer Verstärkung der Anbindung zwischen dem Organopolysiloxan-Füllstoff und organischer Polymermatrix, zusätzlich eine Silanisierung des Füllstoffs vorgenommen wird.

Überraschenderweise hat sich bei der Ausarbeitung der Erfindung herausgestellt, daß sehr gute 35 mechanische Eigenschaften und Polierbarkeit des Dentalmaterials auch dann erreicht werden können, wenn der verwendete Organosiloxan-Füllstoff keine ungesättigten, sondern nur gesättigte Reste R<sup>1</sup> enthält.

Dies gilt sowohl für Füllstoffe, die Einheiten nach Formel (I), (II) und (III) als auch für solche Füllstoffe, die nur Einheiten nach Formel (I) und (II) enthalten. Derartige nicht-doppelbindungsfunktionelle 40 Organopolysiloxan-Füllstoffe sollten vor ihrer Einbringung in die organische Polymermatrix mit einer geeigneten Organosilanverbindung, vorzugsweise 3-Methacryloyloxy-propyltrimethoxy- oder 3-Methacryloyloxypropylmethoxysilan, behandelt werden.

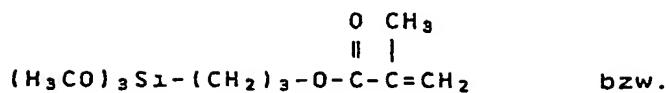
Analoges gilt auch für eine, aus Gründen der besonders leichten Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien vorteilhafte erfindungsgemäße Füllstoffzusammensetzung, die einen Aufbau des Polysiloxans aus Einheiten der Formel (I) und den speziellen Einheiten der Formel (III)

45

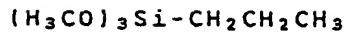


vorseht, wobei das molare Verhältnis der Einheiten nach Formel (I) zu den Einheiten der Formel (III) 3 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

55 Die monomeren Bausteine der erfindungsgemäßen Füllstoffe sind prinzipiell bekannte Verbindungen, beispielsweise Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> als Monomerbaustein für eine Einheit der Formel (I), eine Verbindung



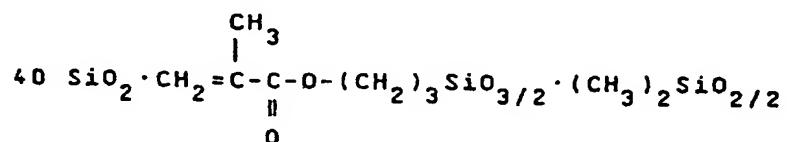
5



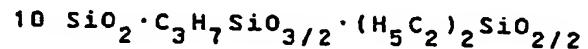
als Monomerbausteine für Einheiten der Formel (II) und eine Verbindung  $(H_3C)_2Si(OC_2H_5)_2$  als Monomer-  
10 baustein für Einheiten der Formel (III).

Die Zusammensetzungen der daraus herstellbaren erfindungsgemäßen Dentalfüllstoffe lassen sich z.B.  
durch Formeln für eine jeweilige Polymereinheit wie

15



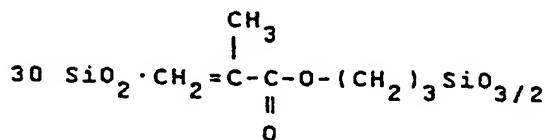
20



25



30



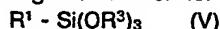
beschreiben.

35 Ein typischer saurer Katalysator ist zum Beispiel Salzsäure oder Essigsäure, während zum Beispiel  
neben Ammoniak Amine einen typischen Basenkatalysator repräsentieren.

Im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften besitzen Füllstoffe der erfindungsgemäßen Zusam-  
mensetzung dann eine besonders gute Eignung zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Dentalmateria-  
lien, wenn sie eine spezifische Oberfläche von ca. 0 bis 200 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise ca. 0 bis 100 m<sup>2</sup>/g, und  
40 eine Partikelgröße von 0,01 µm, vorzugsweise 0,1 µm bis 30 µm, aufweisen.

Die in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial enthaltenen Füllstoffe sind nach verschiedenen Metho-  
den erhältlich. Eine davon sieht vor, daß man ein Alkoxy silan der allgemeinen Formel  
Si(OR<sup>3</sup>)<sub>4</sub> (IV)

45 wobei R<sup>3</sup> für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht, und ein Alkoxy silan der  
allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung wie in Formel (II) hat, und/oder ein Alkoxy silan der allgemeinen Formel  
(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Si(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub> (VI)

50 in der R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung wie in Formel (III) hat, in einem weitgehend wassermischbaren, aber die  
Silane nach Formel (IV), (V) und (VI) lösenden Lösungsmittel auflöst und der Lösung unter Rühren eine  
zumindest für die vollständige Hydrolyse und Kondensation ausreichenden Menge Wasser zufügt, dann das  
Reaktionsgemisch unter Weiterrühren bei einer bestimmten Temperatur im Bereich von Raumtemperatur  
bis 200° C vorkondensiert, den sich bildenden Feststoff, gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels  
oder Wassers noch 1 Stunde bis zu 6 Stunden bei 60° C bis 200° C, bei Normaldruck oder einem

55 Druck röhrt, welcher der Summe der Partialdrücke bei der jeweiligen Temperatur entspricht, dann das  
gebildete Polysiloxan gegebenenfalls nach einem Wechsel des Mediums und/oder pH-Wertes noch 4  
Stunden bis 5 Tage bei 100° C bis 250° C in flüssiger Phase nachbehandelt, dann nach gängigen  
Techniken von der flüssigen Phase abtrennt, gegebenenfalls wäscht, bei Raumtemperatur bis 200° C,

gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum trocknet, gegebenenfalls anschließend 1 bis 100 Stunden bei Temperaturen von 150° C bis 250° C unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum tempert, gegebenenfalls mahlt und/oder klassifiziert, wobei man das von der flüssigen Phase abgetrennte und gegebenenfalls gewaschene Organopolysiloxan vor oder nach einer der Stufen Trocknung, Temperung, 5 Mahlung, Klassifizierung in Wasser, einem Wasser/Alkohol-Gemisch oder in reinem Alkohol, in Gegenwart eines sauren oder eines basischen Katalysators, bevorzugt in Gegenwart von Ammoniak, über einen Zeitraum von 1 Stunde bis zu 5 Tagen bei Temperaturen von 60° C bis 250° C unter einem Druck, welcher der Summe der Partialdrücke bei der jeweiligen Temperatur entspricht, behandelt.

Die vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften der neuen Füllstoffe gehen auch auf die saure 10 oder alkalische Temperaturbehandlung vor oder nach Trocknung oder in einer der gegebenenfalls noch angewandten Behandlungsstufen zurück, da dadurch vor allem eine Festigung der Polymerstruktur erreicht wird.

Prinzipiell können als Ausgangsstoffe für das Verfahren anstelle der Alkoxyverbindungen auch die entsprechenden Halogenid- oder Phenoxyverbindungen eingesetzt werden, doch bietet deren Verwendung 15 keine Vorteile, sondern kann zum Beispiel im Fall der Chloride, Schwierigkeiten durch die bei der Hydrolyse freiwerdende Salzsäure verursachen.

Die Hydrolyse der Monomeren muß in einem weitgehend wassermischbaren, aber die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt werden Alkohole verwendet, die zu den Alkoxygruppierungen an den monomeren Ausgangsstoffen korrespondieren.

20 Besonders geeignet sind Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol und n-Pentanol. Auch Gemische solcher Alkohole können als Lösungsmittel bei der Hydrolyse eingesetzt werden.

Anstelle von Alkoholen können natürlich auch andere polare Lösungsmittel, die weitgehend wassermischbar sind, verwendet werden, doch erweist sich dies aus verfahrenstechnischen Gründen wegen der mit dem hydrolytisch abgespaltenen Alkohol zustandekommenden Lösungsmittelgemisch als nicht sinnvoll.

25 Bevorzugt führt man die Hydrolyse mit einem Überschuß an Wasser über die stöchiometrisch erforderliche Menge durch. Die zur Hydrolyse benötigte Menge Wasser hängt von der Hydrolysegeschwindigkeit der jeweils verwendeten Monomere in der Weise ab, daß mit zunehmender Menge Wasser raschere Hydrolyse erfolgt, allerdings kann eine Obergrenze durch auftretende Entmischung und Ausbildung eines Zweiphasensystems vorgegeben sein. Grundsätzlich ist eine Hydrolyse in homogener Lösung vorzuziehen.

30 Aufgrund der genannten Aspekte wird in der Praxis gewichtsmäßig maximal die Menge Wasser verwendet, wie an Silanmonomeren insgesamt eingesetzt wird.

Die Polykondensation kann bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Nachdem die Polykondensation bei höheren Temperaturen am schnellsten verläuft, wird diese bevorzugt bei Rückflußtemperatur oder knapp darunter durchgeführt. Prinzipiell kann die Hydrolyse und Polykondensation bei noch 35 höherer Temperatur als Rückflußtemperatur, d. h. unter Druck, durchgeführt werden.

Bei der Polykondensation kann das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarren. Aus diesem Grunde ist es angebracht, eine entsprechende Menge Lösungsmittel oder Wasser zur Verdünnung zuzusetzen.

Das Lösungsmittel wird dabei in der Regel dasselbe sein, das schon bei der Hydrolyse der Silane 40 eingesetzt wurde, d. h. bevorzugt wird ein niedriger Alkohol mit 1 bis 5 C-Atomen verwendet.

Alternativ zu der Verdünnung mit einem Lösungsmittel kann natürlich auch mit Wasser verdünnt werden. Was im Einzelfall verwendet wird, hängt auch davon ab, welche physikalischen Eigenschaften das herzustellende Copolykondensat haben soll.

Auch durch die Dauer und Temperatur der Nachbehandlung in flüssiger Phase oder in trockener Form 45 kann hierauf Einfluß genommen werden. Eine Nachreaktion bei höherer Temperatur führt durchwegs zu einer Verfestigung der Struktur des Polymeren und zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Die Abtrennung des gebildeten Feststoffs kann nach gängigen Techniken wie Filtern, Dekantieren, Zentrifugieren oder durch Abdestillieren der flüssigen Phase erfolgen. Die Waschung des gebildeten 50 Feststoffs wird bevorzugt mit dem bei der Fällung verwendeten Lösungsmittel oder mit Wasser durchgeführt.

Das getrocknete bzw. getemperte Produkt kann in üblichen Vorrichtungen gemahlen und in verschiedene Korngrößenfraktionen klassifiziert werden. Von den Aufarbeitungsmaßnahmen Waschung, Trocknung, Temperung, Mahlung und Klassifizierung kann, je nach Umständen, die eine oder andere entfallen oder in 55 einer anderen Reihenfolge durchgeführt werden.

Eine Klassifizierung kann zum Beispiel auch an flüssigkeitsfeuchtem, gegebenenfalls vorher getrocknetem oder getempertem Produkt durchgeführt werden.

Die Dauer der Hydrolyse hängt von der Hydrolyseeignung der Ausgangsstoffe und von der Temperatur

ab. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt insbesondere von den Silicium-ständigen Alkoxygruppen ab, wobei die Methoxygruppe am schnellsten hydrolysiert und mit steigender Kettenlänge oder zunehmender Verzweigung eine Verlangsamung eintritt.

Hydrolyse und Polykondensation können durch den Zusatz von organischen oder anorganischen Basen, wie z. B. Ammoniak oder Aminen, oder organischen oder anorganischen Säuren, wie z. B. Salzsäure, oder aber von üblichen Kondensationskatalysatoren, wie z. B. Dibutylzinnacetat, beschleunigt werden.

Um ein unterschiedliches Hydrolyse- und Polykondensationsverhalten der monomeren Komponenten eines statistischen Copolykondensates auszugleichen, können nach einer Herstellvariante die monomeren Komponenten nach Formel (IV), (V) und /oder (VI) vorkondensiert werden. Hierzu werden diese monomeren Komponenten ohne oder unter Verwendung eines die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittels, bevorzugt sind zu den Alkoxygruppen korrespondierende lineare oder verzweigte Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise 1 bis 100 Mol% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur bis 200 °C vorkondensiert.

Um diesen Vorkondensationseffekt zu begünstigen, kann dabei ein saurer oder basischer Kondensationskatalysator zugesetzt werden. Bevorzugte Katalysatoren sind zum Beispiel Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge, die gasförmig oder gelöst in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel eingesetzt werden.

Nach erfolgter Vorkondensation wird die vollständige Hydrolyse und Polykondensation, gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Wassers und gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels, wie beschrieben, durchgeführt.

Nach einer anderen Methode werden sog. Block-Copolykondensate erhalten, bei denen eine Bildung von Blöcken gleicher Einheiten nach Formel (I) und (II) und/oder (III) vorliegt. Dieses Verfahren sieht vor, daß man die monomeren Komponenten nach Formel (IV), (V) und/oder (VI) jeweils unabhängig voneinander, ohne oder unter Verwendung eines die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittels, bevorzugt sind zu den Alkoxygruppen korrespondierende, lineare oder verzweigte Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise von 1 bis 100 Mol% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur bis 200 °C vorkondensiert, die erhaltenen Kondensate vereinigt und dann gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Wassers und gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels die vollständige Hydrolyse und Polykondensation wie beschrieben, durchführt.

Natürlich kann auch bei dieser erfindungsgemäßen Herstellungsvariante einer der vorstehend genannten Kondensationskatalysatoren verwendet werden.

Nach einer weiteren Methode werden sog. gemischte Copolykondensate erhalten, bei denen teilweise eine Bildung von Blöcken gleicher Einheiten nach Formel (I) und (II) und/oder (III) vorliegt, bei denen stets jedoch mindestens eine monomere Komponente nicht vorkondensiert und mindestens eine monomere Komponente vorkondensiert wird.

Dieses Verfahren sieht vor, daß man von den monomeren Komponenten nach Formel (IV), (V) und/oder (VI) mindestens ein Monomer aber höchstens 2 Monomere voneinander unabhängig, ohne oder unter Verwendung eines die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittels, bevorzugt sind zu den Alkoxygruppen korrespondierende lineare oder verzweigte Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise von 1 bis 100 Mol% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur bis 200 °C vorkondensiert, das erhaltene Vorkondensat bzw. die erhaltenen Vorkondensate und mindestens eine nicht vorkondensierte Komponente miteinander vereinigt und dann gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Wassers und gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels die vollständige Hydrolyse und Polykondensation, wie beschrieben, durchführt.

Die Verwendung eines sauren, basischen und/oder metallhaltigen Kondensationskatalysators zur Vorkondensation ist auch bei dieser Herstellungsvariante möglich und die weitere Behandlung des gebildeten Polykondensates gestaltet sich ebenso wie bei den anderen beschriebenen Herstellungsverfahren.

Bei der Durchführung einer Vorkondensation hängt die verwendete Menge Wasser davon ab, welcher Oligomerisierungsgrad, d. h. welche Blockgröße erreicht werden soll. Bei Einsatz von mehr Wasser zur Vorkondensation und/oder längerer Vorkondensationszeit entstehen natürlich grundsätzlich größere Einheiten als bei Verwendung von weniger Wasser und/oder kürzerer Reaktionszeit. Die Dauer der Vorkondensation hängt, wie bereits vorstehend beschrieben, generell natürlich auch von der Hydrolysebereitschaft der monomeren Komponenten und der Temperatur ab.

Charakterisiert sind die Füllstoffe für die neuen Dentalmaterialien insbesondere anhand der quantitativen

Hydrolyse- und Kondensationsausbeute und der Elementaranalysen. Zwischen den nach den unterschiedlichen Herstellungsverfahren erhaltenen Copolykondensaten besteht rein optisch kein Unterschied. Je nach Behandlung besitzen die erfindungsgemäßen Füllstoffe Oberflächen von ungefähr 0 bis 200 m<sup>2</sup>/g. Die gewünschten Teilchengrößendurchmesser von 0,01 µm bis 100 µm lassen sich problemlos durch Anwendung gängiger Mahltechniken einstellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des Dentalmaterials nach vorstehenden Ansprüchen zur Fertigung von Zahnfüllungen, Inlays, Zahnversiegelungen, Überzügen zum Schutz von Zahnoberflächen, Kronen, Verblendungen, Brücken, Zahntechniken, künstlichen Zähnen, Klebern zur Befestigung von Inlays, Kronen und Brücken sowie zum Aufbau von Zahnstümpfen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

### I. Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Füllstoffe:

15

#### Beispiel 1

1.465,2 g (7,03 Mol) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und 34,8 g (0,234 Mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurden in 750 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde auf Rückflußtemperatur aufgeheizt und dann mit 525 ml 10 %iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. Es wurde zunächst eine halbe Stunde unter Rückfluß gerührt und dann der gebildete Feststoff mit 750 ml Wasser verdünnt. Nach weiteren 2 Stunden Röhren unter Rückfluß wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der gebildete weiße Feststoff von der flüssigen Phase abfiltriert und mit insgesamt 500 ml Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde mit 700 ml 2 %iger NH<sub>3</sub>-Lösung versetzt und dann in einen Autoklaven überführt. Nach 24-stündiger Temperaturbehandlung des Autoklaveninhalts bei 150 °C wurde der Feststoff 24 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre getrocknet und dann 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen.

Es wurden 437,2 g (99,4 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffes, bestehend aus Polymereinheiten der Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> • 30SiO<sub>2</sub> erhalten.

Spezifische Oberfläche: 22 m<sup>2</sup>/g

30

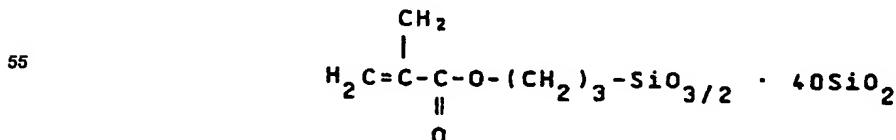
Analysen:	% C	% H	% Si
Theorie:	1,28	0,32	46,4
Gefunden:	1,12	0,40	45,6

35

#### Beispiel 2

1.456,5 g (6,99 Mol) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und 43,5 (0,175 Mol) Methacryloyloxypropyltrimethoxsilan wurden in 750 ml Ethanol vereinigt. Die Lösung wurde in einem 6 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußküller unter Röhren auf Rückflußtemperatur aufgeheizt und in der Siedehitze mit 500 ml 5 % NH<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Nach ca. einer halben Stunde Röhren unter Rückfluß wurde der gebildete weiße Feststoff mit 750 ml Wasser verdünnt. Es wurde noch 5 Stunden unter Rückfluß gerührt, dann die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der Feststoff von der flüssigen Phase abfiltriert. Der Feststoff wurde mit 500 ml 5 %iger Ammoniaklösung versetzt und dann in einen Autoklaven überführt.

Nach 48-stündigem Röhren des Autoklaveninhalts bei 130 °C wurde der Feststoff Ammoniak-frei gewaschen, dann 24 Stunden bei 100 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre getrocknet und schließlich 12 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Erhalten wurden 450 g (99,6 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffes, bestehend aus Einheiten der Formel



erhalten.

Spezifische Oberfläche: 23 m<sup>2</sup>/g

5

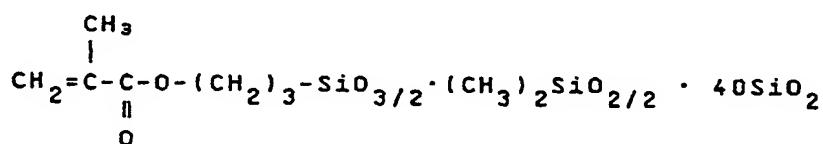
Analysen:	% C	% H	% Si
Theorie:	3,26	0,43	44,6
Gefunden:	3,12	0,34	44,0

10

Beispiel 3

15 1.431,8 g (6,87 Mol) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 42,7 g (0,172 Mol) Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und 25,5 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurden in 750 ml Methanol vereinigt. Die Lösung wurde auf Rückflußtemperatur aufgeheizt und dann mit 400 ml 5 %iger Ammoniaklösung versetzt. Nach weiterer Verfahrensweise analog zu Beispiel 2 wurden 450 g (98,6 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffs, bestehend aus Einheiten der Formel

20



25

erhalten.

Spezifische Oberfläche: 32 m<sup>2</sup>/g

30

Analysen:	% C	% H	% Si
Theorie:	4,07	0,64	44,4
Gefunden:	3,82	0,59	43,4

35

Beispiel 4

40 722,9 g (3,47 Mol) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 14,3 g (0,0867 Mol) n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 12,9 g (0,0867 Mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurden in 375 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde auf Rückflußtemperatur aufgeheizt und mit 200 ml In-HCl-Lösung versetzt. Der nach 1 Stunde gebildete Feststoff wurde mit 400 ml Methanol verdünnt und noch eine halbe Stunde weiter unter Rückfluß gerührt. Der anschließend abfiltrierte Feststoff wurde mit 500 ml 10 %iger Ammoniaklösung versetzt und 15 Stunden in einem Autoklaven bei 150 °C gerührt. Nach weiterer Aufarbeitung analog zu Beispiel 2 wurden 220,0 g (98,6 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffs, bestehend aus Einheiten der Formel  
n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SiO<sub>3/2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> · 40 SiO<sub>2</sub>  
erhalten.

50

Spezifische Oberfläche: 56 m<sup>2</sup>/g

55

Analysen:	% C	% H	% Si
Theorie:	2,3	0,51	45,9
Gefunden:	2,1	0,40	44,8

Beispiel 5

727,8 g (3,49 Mol)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und 22,2 g (0,1165 Mol)  $\text{CH}_2 = \text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  wurden miteinander vereinigt. Die Mischung wurde mit 3 ml 0,1 n Essigsäurelösung versetzt und 3 Stunden bei 80 °C gerührt.

Nach dieser Vorkondensation wurde die Mischung mit 400 ml Ethanol und mit 200 ml Wasser versetzt und weiter unter Rückfluß gerührt. Der nach 2 Stunden Rückfluß gebildete Feststoff wurde abfiltriert und nach dem Auswaschen mit insgesamt 1 l Wasser analog zu Beispiel 4 weiterbehandelt. Es wurden 216,0 g (98,5 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffs, bestehend aus Einheiten der Formel  
 $\text{CH}_2 = \text{CH-SiO}_{3/2} \cdot 30\text{SiO}_2$

erhalten.

Spezifische Oberfläche: 22 m<sup>2</sup>/g

	Analysen:	% C	% H	% Si
15	Theorie:	1,28	0,16	46,3
	Gefunden:	1,17	0,20	45,8

20

Beispiel 6

727,8 g (3,49 Mol)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  wurden mit 2 ml 1 %iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt und 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Gleichzeitig wurden 19,0 g (0,07 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit 5 ml Ethanol und 0,5 ml 2 %iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt und 10 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden die beiden Vorkondensate vereinigt und mit 500 ml Ethanol sowie 150 ml 2 %iger wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt und 3 Stunden weiter unter Rückfluß gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und nach dem Auswaschen mit 500 ml Ethanol analog zu Beispiel 4 weiterbehandelt.

Nach einer abschließenden 24-stündigen Temperung bei 150 °C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurden 220,0 g (98,1 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffs, bestehend aus Einheiten der Formel  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2} \cdot 50\text{SiO}_2$

erhalten.

Spezifische Oberfläche: 31 m<sup>2</sup>/g

	Analysen:	% C	% H	% Si
35	Theorie:	4,50	0,31	44,7
	Gefunden:	4,40	0,26	43,9

40

Beispiel 7

17,3 g (0,087 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  wurden mit 0,2 ml 2 %iger methanolischer  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt und zunächst 5 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Vorkondensat mit 727,8 g (3,49 Mol)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  vereinigt. Nach einer weiteren Verfahrensweise analog zu Beispiel 7 wurden 216,3 g (98,2 % der Theorie) eines Dentalfüllstoffs, bestehend aus Einheiten der Formel  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2} \cdot 40\text{SiO}_2$

erhalten.

Spezifische Oberfläche: 48 m<sup>2</sup>/g

	Analysen:	% C	% H	% Si
55	Theorie:	2,85	0,20	45,5
	Gefunden:	2,95	0,31	45,8

## II. Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalmassen wurden die Füllstoffe aus den Beispielen Nr. 1 bis Nr. 5 mit einer Kugelmühle auf mittlere Korngrößen zwischen ca. 3 bis 7 µm heruntergemahlen. Dann wurden die Füllstoffe mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan nach üblichen Verfahren silanisiert.

Die Füllstoffe wurden in Mengen von ca. 70 bis 73 % (m/m) in eine Monomermatrix eingebracht, wie sie für Dentalkunststoffe üblicherweise verwendet wird. Es wurden noch Initiatoren zugesetzt, und die Massen wurden zu homogenen Pasten geknetet.

Es wurde eine Reihe von physikalischen Eigenschaften an aus den verschiedenen Pasten hergestellten ausgehärteten Prüfkörpern bestimmt und mit denen von Handelsprodukten und Laborvergleichsprodukten verglichen (Tabelle I).

15

### Prüfung und Beurteilung der Polierbarkeit

Von allen Materialien wurden Prüfkörper eines Durchmessers von 15 mm und einer Dicke von 3 mm hergestellt. Die Oberflächen aller Prüfkörper wurden zunächst mit feinem Schleifpapier (600 grit) gleichmäßig beschliffen. Dann wurden sie unter Wasser mit feinstteiligem Aluminiumoxid (mittlere Teilchengröße 0,04 µm) auf einem Baumwolltuch poliert.

Die Polierbarkeit wurde visuell beurteilt und mittels einer Punkteskala zwischen 1 bis 5 benotet, wobei 1 = matt und 5 = hochglänzend ist.

25

### Beispiele für erfindungsgemäße Dentalmassen

#### 30 1. Heißhärtende erfindungsgemäße Dentalmassen

Die Herstellung der Prüfkörper aus den heißhärtenden erfindungsgemäßen Dentalmassen erfolgte in der Weise, daß die Massen in die entsprechenden Prüfkörperformen gepréßt und dann in einem Wasserbad unter 6 atü Druck bei 90 ° C 30 Minuten lang ausgehärtet wurden.

35 In den folgenden Beispielen werden als Abkürzungen verwendet:

Bis-GMA: 2,2-Bis-[p-(methacryloyloxy-β-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan

TEDMA: Triethylenglycoldimethacrylat

Beispiel 9 (Angaben in Gewichtsteilen):

73,0 Füllstoff gemäß Beispiel 1

40 18,2 Bis-GMA

8,5 TEDMA

0,3 Dibenzoylperoxid

Beispiel 10 (Angaben in Gewichtsteilen):

70,0 Füllstoff gemäß Beispiel 2

45 20,3 Bis-GMA

9,4 TEDMA

0,3 Dibenzoylperoxid.

Beispiel 11 (Angaben in Gewichtsteilen):

70,0 Füllstoff gemäß Beispiel 3

50 20,3 Bis-GMA

9,4 TEDMA

0,3 Dibenzoylperoxid

Beispiel 12 (Angaben in Gewichtsteilen):

71,0 Füllstoff gemäß Beispiel 4

55 19,6 Bis-GMA

9,1 TEDMA

0,3 Dibenzoylperoxid

Beispiel 13 (Angaben in Gewichtsteilen):

73,0 Füllstoff gemäß Beispiel 5

18,2 Bis-GMA

8,5 TEDMA

0,3 Dibenzoylperoxid

5

## 2. Lichthärtende erfindungsgemäße Dentalmasse

Die lichthärtende erfindungsgemäße Dentalmasse besteht aus einer weißen Paste, die durch Bestrahlung mit einer zahnärztlichen Halogenlichtlampe (Translux, Fa. Kulzer) ausgehärtet wird. Bestrahlungszeit

10 100 Sekunden  
Beispiel 14 (Angaben in Gewichtsteilen):

70,0 Füllstoff gemäß Beispiel 2

19,0 Bis-GMA

15 8,7 TEDMA

0,2 Campherchinon

0,1 N,N-Dimethyl-p-toluidin

Handelsprodukte, mit denen die erfindungsgemäßen Dentalmassen in Tabelle I verglichen werden:

Konventionelle Composite (Estilux, Fa. Kulzer):

20 Als Füllstoff dient ein silanisiertes Lithiumaluminiumglas einer mittleren Korngröße von ca. 4 µm. Der Füllstoffgehalt liegt bei ca. 75 % (m/m).

Hybrid-Composite (Degufill H, Degussa):

Als Füllstoff dienen silanisiertes Bariumaluminumsilikatglas einer mittleren Korngröße von ca. 2 µm, welches aber zu 100 % feiner als 5 µm ist, sowie silanisiertes, hochdisperse SiO<sub>2</sub>. Der Füllgrad an Glas beträgt ca. 70 % (m/m), der an hochdispersem SiO<sub>2</sub> ca. 11 % (m/m). Daraus ergibt sich ein Gesamtgehalt an anorganischen Füllstoffen von ca. 8 % (m/m).

Microfüller Composite (Durafill, Fa. Kulzer & Co. GmbH):

Als Füllstoff dient silanisiertes, hochdisperse SiO<sub>2</sub> einer mittleren Korngröße zwischen 0,01 bis 0,04 µm. Der Füllgrad beträgt ca. 50 % (m/m).

30 Die Aushärtung aller Massen erfolgte mit dem Lichtgerät Translux (Fa. Kulzer) und einer Bestrahlungszeit von 40 Sekunden.

Heißhärtende Laborversuchsprodukte = VP

(Angaben in Gewichtsteilen):

VP1: 17 Bis-GMA

35 7,7 TEDMA

75 Bariumaluminumsilikatglas, silanisiert (mittlere Korngröße ca. 4 µm)

0,3 Dibenzoylperoxid

VP2: 35 Bis-GMA

14,7 TEDMA

40 50 hochdisperse SiO<sub>2</sub>, silanisiert (mittlere Korngröße 0,01 - 0,04 µm)

0,3 Dibenzoylperoxid

Die Aushärtung dieser Pasten erfolgt analog zur Aushärtung der heißhärtenden erfindungsgemäßen Massen.

45

Tabelle I

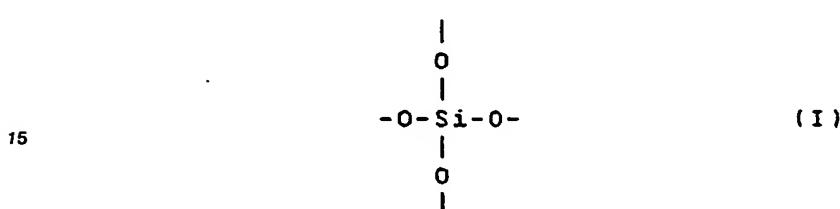
Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dentalmassen im Vergleich zu Handelsprodukten sowie zu konventionellen und microgefüllten heißhärtenden Dentalmassen.												
	Beispiel	9	10	11	12	13	14	Estilux	Durafill	Degufill H	VP1	VP2
50	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] DIN 13	125	130	80	118	120	90	100	62	110	140	65
	Biegemodul [N/mm <sup>2</sup> ] DIN	8500	9000	10700	7500	8000	7600	9700	322	8000	11000	3900
55	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	435	400	450	460	470	280	300	350	320	350	410
	Vickers Härte HV 5	1100	860	750	780	820	830	660	290	680	660	330
	Polierbarkeit	5	5	5	5	5	5	1	4	3	1	4

**Ansprüche**

5

1. Pastöses, in Gegenwart eines Initiators zu einer auf Hochglanz polierbaren Masse aushärtbares Dentalmaterial aus einem polymerisierbaren organischen Bindemittel und einem feinteiligen Füllstoff, dadurch gekennzeichnet,  
daß es als Füllstoff ein Organopolysiloxan enthält, das aus Einheiten der Formel

10



15

20 und Einheiten der Formel

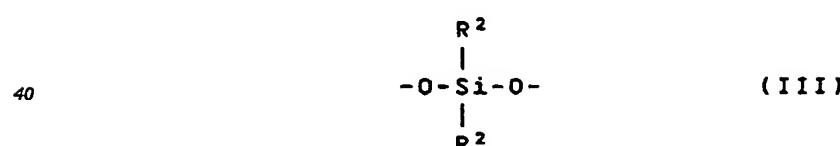
25



30

wobei  $R^1$  für eine mit einem Acrylat- oder Methacrylatrest verbundene lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder für einen einfach olefinisch ungesättigten, vorzugsweise endständig ungesättigten linearen, gegebenenfalls verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 C-Atomen oder für einen zyklischen, einfach olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 - 8 C-Atomen oder für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen, eine Phenylgruppe oder eine Alkylarylgruppe steht und/oder Einheiten der Formel

35



40

in denen  $R^2$  eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe repräsentiert, aufgebaut ist und die freien Valenzen der an die Siliciumatome gebundenen Sauerstoffatome bei den Einheiten (I), (II) und (III) wie bei den Kieselsäuregerüsten durch ein Siliciumatom einer gleichen oder einer unterschiedlichen Einheit abgesättigt werden, wobei das Verhältnis der Siliciumatome aus den Einheiten der Formel (I) zu der Summe der Siliciumatome der Einheiten (II) und (III) 3 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

45

2. Dentalmaterial gemäß Anspruch 1,

50 dadurch gekennzeichnet,

daß der Füllstoff als statistisches Copolykondensat, Block-Copolykondensat oder als Gemisch aus diesen Formen vorliegt.

55 3. Dentalmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß  $R^1$  in Formel (II) für die Gruppe

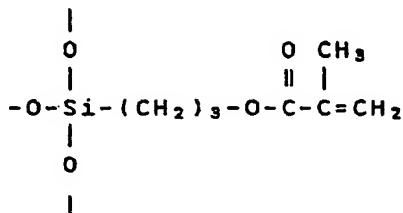


5

steht.

4. Dentalmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß als Füllstoff ein Organopolysiloxan verwendet wird, das aus Einheiten der Formel (I) und Einheiten der  
 10 Formel (II) mit der Zusammensetzung

15

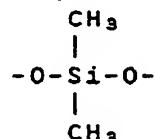


20

besteht, wobei das molare Verhältnis der Einheiten nach Formel (I) zu den Einheiten der Formel (II) 3 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

5. Dentalmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2,  
 25 **dadurch gekennzeichnet,**  
 daß als Füllstoff ein Organopolysiloxan verwendet wird, das aus Einheiten der Formel (I) und Einheiten der Formel (III) mit der Zusammensetzung

30



35

besteht, wobei das molare Verhältnis der Einheiten nach Formel (I) zu den Einheiten der Formel (III) 3 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

6. Dentalmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 40 daß der Füllstoff eine spezifische Oberfläche von 0 bis 200 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 0 bis 100 m<sup>2</sup>/g, und eine Partikelgröße von 0,01 µm bis 100 µm, vorzugsweise 0,1 µm bis 30 µm, aufweist.  
 7. Dentalmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß der darin enthaltene Füllstoff in Gestalt eines statistischen Copolykondensats erhältlich ist, indem man  
 45 ein Alkoxydian der allgemeinen Formel  
 $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$  (IV)  
 wobei R<sup>3</sup> für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht, und ein Alkoxydian der allgemeinen Formel  
 $\text{R}^1 - \text{Si}(\text{OR}^3)_3$  (V)  
 50 in der R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung wie in Formel (II) hat, und/oder ein Alkoxydian der allgemeinen Formel  
 $(\text{R}^2)_2\text{Si}(\text{OR}^3)_2$  (VI)  
 in einem weitgehend wassermischbaren, aber die Silane nach Formel (IV), (V) und (VI) lösenden Lösungsmittel auflöst und der Lösung unter Rühren eine zumindest für die vollständige Hydrolyse und Kondensation ausreichende Menge Wasser zufügt, dann das Reaktionsgemisch unter Weiterrühren bei einer bestimmten Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200 °C vorkondensiert, den sich bildenden Feststoff, gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels oder Wassers noch 1 Stunde bis zu 6 Stunden bei 60 °C bis 200 °C, bei Normaldruck oder einem Druck röhrt, welcher der Summe der Partialdrücke bei der jeweiligen Temperatur entspricht, dann das gebildete Organopolysiloxan, gegebenen-

falls nach einem Wechsel des Mediums und/oder pH-Wertes, noch 1 Stunde bis 5 Tage bei 60° C bis 250° C in flüssiger Phase nachbehandelt, dann nach gängigen Techniken von der flüssigen Phase abtrennt, gegebenenfalls wäscht, bei Raumtemperatur bis 200 C, gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum trocknet, gegebenenfalls anschließend 1 bis 100 Stunden bei Temperaturen von 150° C bis 250° C unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum tempert, gegebenenfalls mahlt und/oder klassifiziert, wobei man das von der flüssigen Phase abgetrennte und gegebenenfalls gewaschene Organopolysiloxan vor oder nach einer der Stufen Trocknung, Temperung, Mahlung, Klassifizierung in Wasser, einem Wasser/Alkohol-Gemisch oder in reinem Alkohol, in Gegenwart eines sauren oder eines basischen Katalysators, bevorzugt in Gegenwart von Ammoniak, über einen Zeitraum von 1 Stunde bis zu 5 Tagen bei Temperaturen von 60° C bis 250° C unter einem Druck, welcher der Summe der Partialdrücke bei der jeweiligen Temperatur entspricht, behandelt.

8. Dentalmaterial gemäß Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sein Füllstoff erhältlich ist indem Hydrolyse und Kondensation in Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol und/oder n-Pentanol durchgeführt werden.

9. Dentalmaterial nach Anpruch 7 oder 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sein Füllstoff erhältlich ist, indem man die monomeren Komponenten nach Formel (IV), (V) und/oder (VI) ohne oder unter Verwendung eines die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittels, bevorzugt eines zu den Alkoxygruppen korrespondierenden linearen oder verzweigten Alkohols mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise 1 bis 100 Mol% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur bis 200° C vorkondensiert.

10. Dentalmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sein Füllstoff in Gestalt eines Block-Copolykondensats erhältlich ist, indem man die monomeren Komponenten nach Formel (IV), (V), und/oder (VI) jeweils unabhängig voneinander, ohne oder unter Verwendung eines die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittels, bevorzugt eines zu den Alkoxygruppen korrespondierenden, linearen oder verzweigten Alkohols mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur bis 200° C vorkondensiert, die erhaltenen Kondensate vereinigt und dann gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Wassers und/oder weiteren Lösungsmittels die vollständige Hydrolyse und Polykondensation, gemäß Anspruch 7, durchführt.

11. Dentalmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sein Füllstoff in Gestalt eines gemischten Copolykondensats erhältlich ist, indem man von den monomeren Komponenten nach Formel (IV), (V) und/oder (VI) mindestens ein Monomer aber höchstens 2 Monomere, voneinander unabhängig, ohne oder unter Verwendung eines die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittels, bevorzugt eines zu den Alkoxygruppen korrespondierenden linearen oder verzweigten Alkohols mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur bis 200° C vorkondensiert, das erhaltene Vorkondensat bzw. die erhaltenen Vorkondensate und mindestens eine nicht vorkondensierte Komponente miteinander vereinigt und dann gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Wassers und/oder gegebenenfalls weiteren Lösungsmittels die vollständige Hydrolyse und Polykondensation, gemäß Anspruch 7, durchführt.

12. Dentalmaterial gemäß Ansprüchen 9 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sein Füllstoff erhältlich ist, indem man zur Vorkondensation einen sauren, basischen und/oder metallhaltigen Kondensationskatalysator anwendet.

13. Verwendung des Dentalmaterials nach vorstehenden Ansprüchen zur Fertigung von Zahnfüllungen, Inlays, Verblendungen, Zahnversiegelungen, Überzügen zum Schutz von Zahnoberflächen, Kronen, Brücken, Zahnprothesen, künstlichen Zähnen, Klebern zur Befestigung von Inlays, Kronen und Brücken sowie zum Aufbau von Zahnstümpfen.